

不飽和二塩基酸誘導体の合成, 重合に関する研究 (第6報)

N-(メチルマレオイル) エチルマレイミドの合成, 重合について

山 田 正 盛^{*}・橋 本 喜 徳^{***}・高 瀬 巖^{**}

Syntheses and Polymerization of Unsaturated Dibasic Acid Derivatives. [VI]

Synthesis and Polymerization of N-(methyl maleoyl) ethylmaleimide.

Masamori YAMADA , Yoshinori HASHIMOTO , Iwao TAKASE

N, O-dimaleoyl aminoethanol (I) was made by the reaction of maleic anhydride with monoethanolamine. Dehydration of (I) with conc. sulfuric acid in methanol produced N-(methyl maleoyl) ethylmaleimide (II) in 30-36% yield. (II) homopolymerized easily under conditions of radical initiation. Over all rate of polymerization (R_p) was not in accordance with normal polymerization theory, but was given by the following equation,

$$R_p = k [\text{initiator}]^{3/4} [\text{monomer}]^{3/2}$$

Where k is a specific rate constant.

Polymerization reaction is heterogenous and is characterized by large values of both activation energy and frequency factor.

1 緒 言

マレイミド類はマレイン酸エステル類と異なり, ラジカル性開始剤の下では良く単独重合を行なう。一般にエチレンに対して置換基が1個あるときには置換基による立体効果は少ないが, 2個あるときには1,1-置換より1,2-置換体の方が顕著に立体効果が現れる。しかしながら1,2-置換体であってもマレイミドのように環状オレフィン構造のものでは立体効果は小さい。このことは重合熱の測定データーから研究されている⁽¹⁾。さらにマレイミド類のもつ大きい単独重合性はマレイン酸二重結合部の強い δ^+ がイミド窒素の塩基性のために, いく分やわらげられるためであり, したがってイミド窒素に結合する置換基の種類および性質が, マレイミド誘導体の重合性に大きな影響をあたえるであろうと考えられる⁽²⁾。このような効果のうちでまず第1に考えられるのは置換基の電子親和性である。すなわち電子吸引性の置換基はイミド窒素の塩基性を減じ, そのためマレイミド類の重合性を低めると考えられるからである。

N-(メチルマレオイル) エチルマレイミド (以下MEMMと略称) の場合は上の電子親和性の問題よりも置換基に存在する二重結合の効果が主なるものであると考えられる。すなわちMEMMは分子内のマレイミド部分とマレエート部分にそれぞれ1個の二重結合を持っており, この2個の二重結合が, ともに重合反応に関与するため, 他のマレイミド誘導体とは異なる結果が期待される。一般にマレイン酸ならびにマレイン酸エステル類の単独重合は起り難いとされているからマレエート二重結合同志の反応は起らないとしても, なおイミド二重結合同志およびこれとマレエート二重結合同間の反応が起り得るから重合反応は環化ならびに三次元化によるゲル化を伴なうと考えられる。

このように重合素反応は非常に複雑となり, その動力学的な解明は困難である。ここでは全体として現われる重合性を捕え, 他のマレイミド誘導体モノマーとの比較の意味で全重合速度式を導き活性化エネルギーおよび頻度係数を求めた。

* 教授 ** 文部技官 *** 研究生

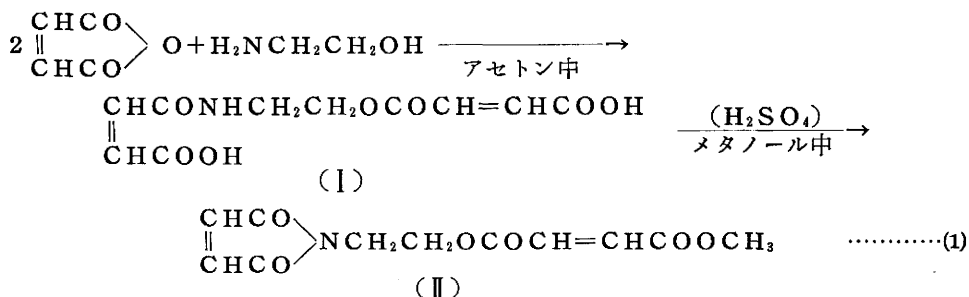
2 実 験

2.1 試 薬

無水マレイン酸は市販品を二回減圧蒸留して精製した。モノエタノールアミンは市販品を2mmHgにて蒸留し、66~67°Cの留分を取った。開始剤として用いたアゾビスイソブチロニトリル（以下AIBNと略称）はエタノール溶液より数回再結晶したものを用いた。その他、アセトン、メタノール、ベンゼンおよびニトロベンゼンなどはすべて常法により精製を行なった。

2.2 モノマー合成

モノマーの合成は次の経路によった。



2,-2,-1 N,O-ジマレオイルアミノエタノール (I) の合成

この合成法については日本特許⁽³⁾があるが、著者らも独立にこれを研究した⁽⁴⁾。すなわち、無水マレイン酸アセトン溶液中に、5~6°Cにおいて稀モノエタノールアミンアセトン溶液を滴下し収率76%でこの化合物を得た。これをメタノール中より再結晶し、次の脱水反応試料とした。

2,-2,-2 MEM (II) の合成

マレアミン酸類に脱水剤を働かせると分子内脱水を起し、イミド環を形成する。この方法をN,O-ジマレオイルアミノエタノールに適用する場合、分子内にすでに一個のエステル結合があるので、その切断およびエステル交換反応などの起らないように、適当な反応条件の選択が必要である。

ここでは、脱水剤兼エステル化触媒として濃硫酸3~5wt%を用い、30°C以下で90時間反応を行なった。この際、溶媒としてメタノールを用いたので脱水と同時にエステル化が行なわれた。

反応停止後、溶液にNaHCO₃を加え硫酸および未反応マレアミン酸を中和し、生じた沈殿を遠心分離によって除いた。この溶液をゆっくり減圧濃縮および冷却することによって、収率30~36%で目的とする新しいマレイミド誘導体を得た。

2,-2,-3 モノマーの精製および分析

以上のようにして合成したMEMをアセトン中から7回再結晶を行なって精製した。モノマーとしての純度は重合速度より求め、再結晶によりそれ以上変化しなくなったものを純品とした。これについての分析結果を表1に示す。

上の元素分析値およびケン化価は計算値とよく一致している。さらに、図1にこれの赤外吸収スペクトルを示す。これを見るとマレイミド誘導体に特有の1760(W), 1700(S)の二つのC=Oに基づく吸収⁽⁵⁾とエステルの二つのC=Oの1740~45および1720~25の吸収が明瞭に現われている。ま

表1 MEMの性状

形 状	白色針状結晶		
元素分析値	$\begin{cases} \text{C} \\ \text{H} \\ \text{N} \end{cases}$	実験値	計算値
		51.61% 4.42 5.47	52.18% 4.38 5.53
ケン化価		664.5	664.7
融 点		93.8°C	
溶 解 性		可溶 アセトン, メタノール, ベンゼン, ジオキサン, ジメチルホルムアミド, ジメチルスルホキシド, 酢酸エチル, o-ジクロルベンゼン, ニトロベンゼン, 難または不溶 水, エチルエーテル, 石油エーテル, 高級アルコール類	

た 700cm^{-1} には $=\text{CH}$ (シス)の面外変角振動に基づく強い吸収⁽⁶⁾が存在し、これらの結果から目的物である事を確認した。

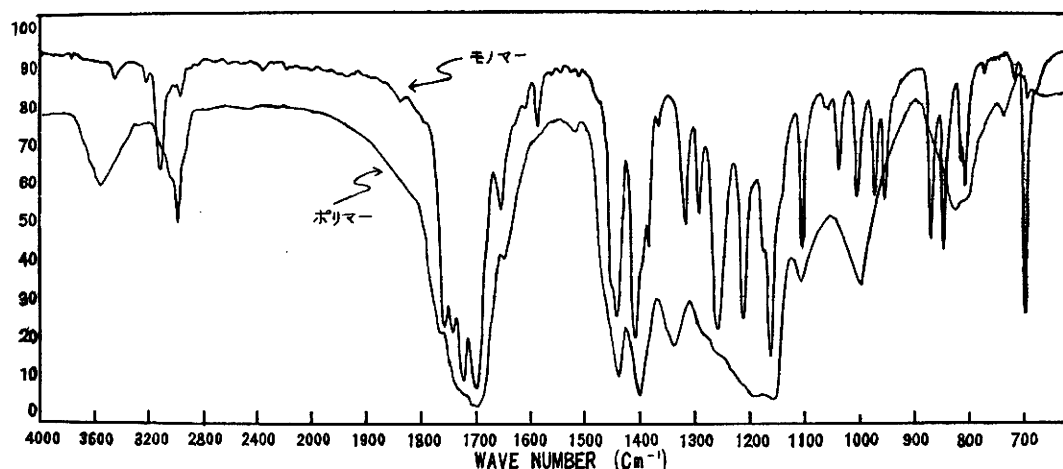


図1 N-(メチルマレオイル) エチルマレイミドの赤外吸収スペクトル

2・3 重 合

重合は全て封管で溶液重合を行なった。重合容器としてはあらかじめ常法によって洗浄した内径18mmの硬質試験管を用いた。

モノマーは固体であるため溶媒としてベンゼンを用い、溶液の比重の測定よりモノマー 1gの体積(やく0.8ml)をモノマー濃度および開始剤濃度に対して補正した。

封管中にモノマー、ベンゼンおよびAIBNを所定の割合に充てんし、寒剤で冷却しながら常法によって窒素置換を行なった後熔封した。この封管を所定の温度に調整した恒温槽中に静置した。所定時間後これを取り出し急冷して重合を停止させ、内容物を大量のメタノールに投入してポリマーを沈殿させた。ポリマーは口過後温メタノールで十分洗浄して減圧乾燥した。

2・4 ポリマーの分析

生成したポリマーは重合率10%以上では殆んど全ての溶媒に不溶である。重合率の極めて低い部分のみニトロベンゼンに可溶であるが、この場合においても多少の不溶部分を含んでいる。このため、精製ポリマー試料としてはモノマー濃度および重合率の低いもの(表2, K-2)をニトロベンゼンに溶解し、グラスフィルター(1G-4)で口過して不溶部分を除き、メタノール中に投入して再沈殿したものを用いた。この精製操作を数回繰返し、減圧乾燥したものについて元素分析、融点および粘度を測定した。

元素分析は炭水素分析の他にセミマイクロケルダール法による窒素の定量を行なった。融点は硝酸カリ、硝酸ナトリウム混合物により、普通の融点測定装置を用いて測定した。粘度はオストワルド粘度計で濃度を変えて測定し、外挿法によって極限粘度 $[\eta]$ を求めた。

3 実験結果および考察

3・1 MEMの重合

開始剤としてAIBNを用いMEMを一定の条件のもとに重合させ、開始剤およびモノマー濃度の重合速度におよぼす影響を検討した。実験の結果を表2に示す。

表2の時間—重合率の関係を図2および図3に示す。いずれの場合にも、これらの間に直線関係が成立した。

表2 重 合 結 果

Exp.	[M] (mol/l)	[AIBN] (mol/l)	temp. (°C)	time (min)	Conversion (%)	Exp.	[M] (mol/l)	[AIBN] (mol/l)	temp. (°C)	time (min)	Conversion (%)
A-1	0.681 (1g/5ml)	2.100×10^{-2} (2.0%)	60	10	3.0	F-1	1.040 (1g/3ml)	1.050×10^{-2} (1.0%)	70	5	4.6
A-2				20	6.2	F-2				10	8.7
A-3				30	9.5	F-3				15	13.1
A-4				60	18.1	F-4				20	18.5
A-5				90	24.8	F-5				25	23.8
A-6				120	31.8	F-6				30	27.3
A-7				180	46.1	G-1	0.681 (1g/5ml)	1.050×10^{-2} (1.0%)	70	5	1.8
A-8				240	52.6	G-2				10	4.4
A-9				420	65.4	G-3				15	7.2
B-1	0.681 (1g/5ml)	1.050×10^{-2} (1.0%)	60	15	1.4	G-4				20	10.4
B-2				30	4.1	G-5				25	13.1
B-3				60	9.0	G-6				30	16.3
B-4				90	13.6	G-7				40	23.5
B-5				120	20.9	G-8				60	34.2
B-6				150	23.7	G-9				90	55.4
C-1	0.681 (1g/5ml)	5.250×10^{-3} (0.5%)	60	15	0.8	G-10				120	69.2
C-2				30	3.3	H-1	0.366 (1g/10ml)	1.050×10^{-2} (1.0%)	70	10	1.6
C-3				60	5.0	H-2				15	3.5
C-4				90	7.8	H-3				20	7.2
C-5				120	9.6	H-4				30	12.9
C-6				150	12.5	H-5				40	18.0
D-1	0.681 (1g/5ml)	3.150×10^{-3} (0.3%)	60	30	0.8	H-6				60	28.8
D-2				60	3.3	I-1	0.245 (2g/30ml)	1.050×10^{-2} (1.0%)	70	20	4.4
D-3				90	5.0	I-2				40	11.4
D-4				120	7.8	I-3				60	20.5
D-5				150	9.6	J-1	0.190 (1g/20ml)	1.050×10^{-2} (1.0%)	70	10	0.1
D-6				180	12.5	J-2				20	3.1
E-1	0.681 (1g/5ml)	1.050×10^{-3} (0.1%)	60	30	0.0	J-3				30	6.1
E-2				60	0.0	J-4				40	9.4
E-3				90	1.3	J-5				60	16.5
E-4				120	2.9	J-6				90	27.8
E-5				150	3.1	K-1	0.126 (1g/30ml)	1.050×10^{-2} (1.0%)	70	20	1.1
E-6				180	4.4	K-2				40	6.8
E-7				240	6.2	K-3				60	12.3
E-8				300	7.5						

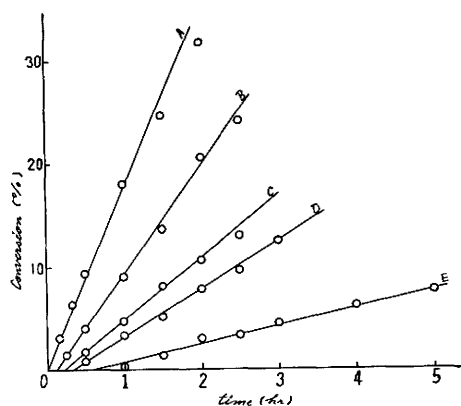


図2 開始剤濃度による重合速度の変化

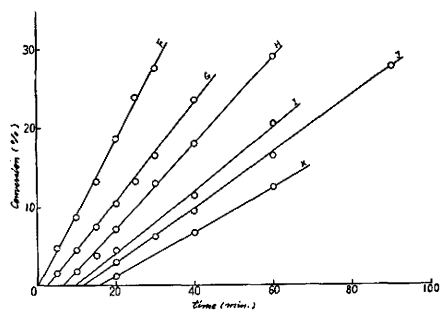


図3 モノマー濃度による重合速度の変化

これらの直線の勾配から全重合速度（以下、 R_p と略称）を計算すると表3の如くなる。

この R_p と開始剤およびモノマー濃度との関係をそれぞれ図4および図5に示す。

これらの図よりMMEMのラジカル重合の速度式として次の式が導かれた。

$$R_p = k[AIBN]^{3/4} [M]^{3/2} \quad \dots\dots\dots(2)$$

一般のビニルタイプモノマーのラジカル重合においては、 R_p は開始剤濃度の $1/2$ 乗とモノマー濃度に比例する。しかし、沈殿重合の場合には普通の二分子停止の他に活性末端が沈殿中に埋め込まれて他の方法で活性を失う、一分子停止も起り得るとされており、このような場合には R_p は開始剤濃度の $0.5 \sim 1.0$ 、モノマー濃度の $1.0 \sim 3.0$ 乗に比例する事が報告されている⁽⁷⁾。

MMEMのベンゼン中における重合は、ポリマーがベンゼンに難

表3 開始剤およびモノマー濃度と重合速度の関係

Exp.	[M] (mol/l)	[AIBN] (mol/l)	temp. (°C)	R_p (mol/l/sec)	k
A	0.681	2.10×10^{-2}	60	3.29×10^{-5}	1.18×10^{-3}
B		1.05×10^{-2}		2.03×10^{-5}	1.22×10^{-3}
C		5.25×10^{-3}		1.20×10^{-5}	1.09×10^{-3}
D		3.15×10^{-3}		8.86×10^{-6}	1.31×10^{-3}
E		1.05×10^{-3}		3.68×10^{-6}	1.25×10^{-3}
F	1.040	1.050×10^{-2}	70	1.58×10^{-4}	4.54×10^{-3}
G	0.681			7.23×10^{-5}	4.37×10^{-3}
H	0.366			3.28×10^{-5}	4.53×10^{-3}
I	0.245			1.66×10^{-5}	4.17×10^{-3}
J	0.190			1.10×10^{-5}	4.47×10^{-3}
K	0.126			5.97×10^{-6}	4.37×10^{-3}

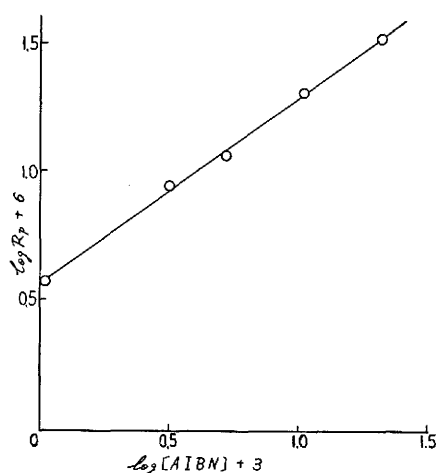


図4 開始剤濃度と重合速度の log-log プロット

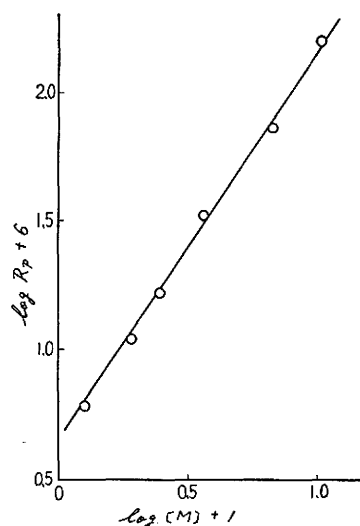


図5 モノマー濃度と重合速度の log-log プロット

溶であるため、典型的な沈殿重合となり、重合度の全く低いと思われる重合初期においてすでに沈殿を始め、重合の進行と共にその量を増して行く。このように、重合が終始不均一系で行われるため一般のビニルタイプモノマーとは異なり、上の沈殿重合の範囲に入ってくるものと考えられる。この他に、異種二重結合間の反応の影響も考えられるが、その解釈は非常に難しい。

式(2)に R_p を代入して各々の場合の速度定数、 $k = R_p / [AIBN]^{3/4} [M]^{3/2}$ を計算し、その結果を表3に併記した。

次に、式(2)をもとにして重合反応の活性化エネルギーおよび頻度係数を求めるため、開始剤およびモノマー濃度が一定の条件の下で $60 \sim 75^\circ \text{C}$ で重合を行なった。このような狭い温度範囲に限定したのは、 50°C 以下では MMEM のベンゼンに対する溶解度が極めて低いためである。

実験の結果は表4および図6のようである。

表4 重合結果

$$[M] = 0.681 \text{ mol/l}, [AIBN] = 1.050 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Exp.	temp. (°C)	time (min)	Conversion (%)	Exp.	temp. (°C)	time (min)	Conversion (%)
B-1	60	15	1.4	G-3	70	15	7.2
B-2		30	4.1	G-4		20	10.4
B-3		60	9.0	G-5		25	13.1
B-4		90	13.6	G-6		30	16.3
B-5		120	20.9	G-7		40	23.4
B-6		150	23.7	G-8		60	34.2
L-1	65	20	4.6	G-9	70	90	55.4
L-2		40	13.8	G-10		120	69.2
L-3		60	21.7	M-1	75	5	5.9
L-4		90	30.7	M-2		10	11.9
L-5		120	40.0	M-3		15	17.9
G-1	70	5	1.8	M-4		20	23.8
G-2		10	4.4	M-5		30	35.7

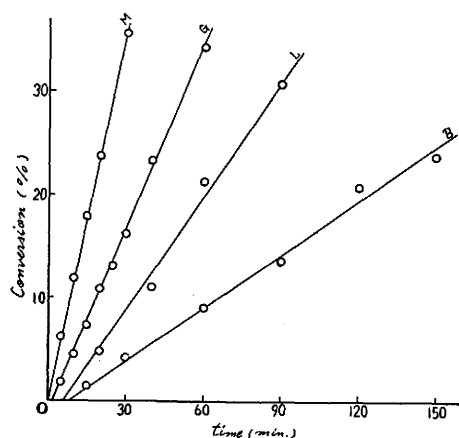


図6 温度による重合速度の変化

表6 活性化エネルギーおよび頻度係数

モノマー	E (Kcal)	A
MMEM	28.7	9.3×10^{15}
メチルメタアクリレート	19.9	3.7×10^9

についての値⁽⁸⁾を参考として掲げた。

一般のビニルタイプモノマーでは $E=20\text{Kcal}$ 前後, A は 10^9 のオーダーであるのに比べMMEMの活性化エネルギーはかなり高く, 反応の比較的進行し難いことを示している。しかし一方, その頻度係数は通常の値よりも非常に大きく, これらの相反する効果の結果として, MMEMの重合速度は一般ビニルタイプのモノマーに近い値となっている。これはMMEMが分子内に2個の二重結合を有し, 異種二重結合間の反応がおこること, 分子が大きいこと, 沈殿重合であることなど, いろいろの原因が考えられるが, いずれも断定できるものではない。マレイミド誘導体の重合に対する置換基の効果などを検討するためにはさらに多くのデータが必要である。

いずれの温度においても時間一重合率は直線関係を満足している。これらの直線の勾配より R_p を計算し, 式(2)より速度定数 (k) を求め表5に示した。

表5の k の対数を重合温度の逆数でプロットすると図7のような直線関係が得られた。

これをアレニウスの式にあてはめて計算したMMEMの活性化エネルギー (E) と頻度係数 (A) を表6に示す。

表6には標準的ビニルモノマーであるメチルメタアクリレートに

表5 速度定数の温度変化

Exp.	R_p (mol/l/sec)	T (°K)	k
B	2.03×10^{-5}	333	1.22×10^{-8}
L	4.22×10^{-5}	338	2.54×10^{-8}
G	7.23×10^{-5}	343	4.37×10^{-8}
M	13.63×10^{-5}	348	7.36×10^{-8}

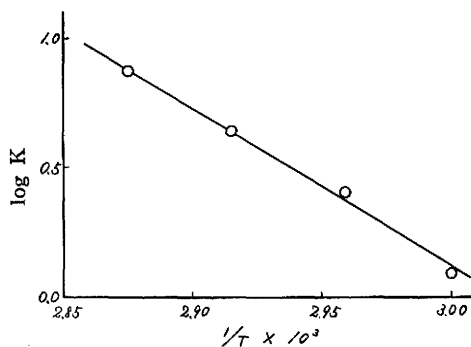


図7 速度定数のアレニウスプロット

3・2 ポリマーの分析

精製ポリマー試料について行なった分析結果を表7に一括して示す。またポリマーの赤外吸収ス

表7 ポリマーの性状

元素分析値	実験値		モノマー
	{C	51.26%	51.61%
	H	4.34	4.42
	N	5.57	5.47
形 状	白色粉状固体		
融 点	370~380°Cで次第に着色，炭化		
溶 解 性	可溶 ニトロベンゼン 膨潤 o-ジクロルベンゼン，ジメチルホルムアミド（着色=赤），ジメチルスルホキシド（着色=赤）		
[η]	0.12		

ペクトルを図1に示す。

これで見るとC,H,Nいずれもモノマーとポリマーの間に著しい差異はなく，また赤外吸収スペクトルにおいても重合による二重結合の消失などが認められるほかは著しい変化はない。したがって正常な付加重合がおこったものと考えられる。

文 献

- 1) R. M. Joshi ; J. Polymer Sci., **56** 313 (1962)
Makromol. Chem., **55** 35 (1962) ; **66** 114 (1963)
- 2) 山田，高瀬；マレイミド誘導体の共重合性について，高分子学会北陸支部研究発表会（長岡，長岡工業短大にて，昭和38年11月）
- 3) 角正夫；特許公報，昭和37年，10655
- 4) 山田正盛他；高分子学会北陸支部研究発表会（金沢大学工学部にて，昭和36年11月）
- 5) K. C. Tsou, R. J. Barnett, A. M. Seligman ; J. Am. Chem. Soc., **77** 4613 (1955)
R. H. Wiley, S. C. Slaymaker ; ibid **80** 1385 (1958)
- 6) L. J. Bellamy ; Infrared Spectra of Complex molecules., (1960) John Wiley
- 7) 井本，高次；高化，**15** 65 (1958)
- 8) A. V. Tobolsky, R. B. Mesrabian ; Organic Peroxide., Interscience Pub, p. 137

（昭和39年9月30日受理）